



特許願
(2000円) 昭和 49年 9月 27日
特許庁長官 清藤英雄

発明の名称

改質発泡性ポリスチレン粒子の製造法

発明者 三重県四日市市川尻町1000番地
油化パーディッシュ株式会社内
荒居正和

特許出願人 三重県四日市市川尻町1000番地
油化パーディッシュ株式会社

代表者 黒川

代理人 (郵便番号100)
東京都千代田区丸の内三丁目2番3号
(電話東京(211)2321大代)

4230 弁理士 猪股清
(はか2名)

49-110167

明細書

発明の名称 改質発泡性ポリスチレン粒子の製造法

特許請求の範囲

ステレンモノマーを底潤重合させ、その際生成ポリスチレンの軟化点より低い沸点を有する有機溶剤よりもなる発泡剤を存在させて発泡性ポリスチレン粒子を製造するに当たり、ステレンモノマー100重量部に対して10~100重量部のポリエチレンの存在下に、このポリエチレンが軟化する温度で底潤重合の少なくとも初期を実施することを特徴とする、改質発泡性ポリスチレン粒子の製造法。

発明の詳細な説明

(1) 発明の背景

本発明は、弾性および耐衝撃性の優れた発泡体を提供する発泡性ポリスチレン粒子の製造法に関する。更に詳しくは、本発明は、ポリエチ

⑯ 日本国特許庁

公開特許公報

⑩ 特開昭 51-37980

⑪ 公開日 昭51(1976)3.30

⑫ 特願昭 49-110467

⑬ 出願日 昭49(1974)9.27

審査請求 未請求 (全6頁)

序内整理番号

6779 45
7342 45
7311 37

⑭ 日本分類

260B3/1	⑮ Int.Cl ²
260A1/03	C08F 1/2/08
260H50/1, 2Z	C08F 2/44
	C08F 2/18/
	C08J 9/20

ンで変性した発泡性ポリスチレン粒子の製造法に関する。

一般に、ポリスチレン発泡体の成形はブタン、ベンタン等の発泡剤を含有する発泡性ポリスチレン粒子をステームで加熱し予備発泡させた後に、熟成工程を経て、樹脂は閉鎖しうるが、ステーム等の加熱用流体は密閉されない金型に充填し、ステームで加熱して発泡成形される。

しかし、このポリスチレン発泡体は繰り返しの外部応力に対し歪の回復力が弱くて形状が変形するという弾性密度が弱い欠点がある。

一方、低密度ポリエチレンの発泡体は、弾性が高く繰り返しの応力に対しても歪の回復力が大きい利点を有するが、型発泡成形は板状の簡単な形状のものしか成形できず、複雑な形状の発泡体を得るには、押出発泡成形といは、型発泡成形された低密度の発泡体を切断、接合、巻抜等の工作が必要であり、得られる製品が高価になる為、余り実用的でないという欠点がある。

近時、水蒸気加熱発泡成形可能な発泡性ポリエチレン粒子が開発されたが、かかるものは発泡時にガスの拡散が速いため成形条件の設定が難しく、広く成形できる迄には到っていない。

単にポリスチレン発泡体の弾性を回復するのみであるなら、予備発泡ポリスチレン粒子とポリエチレンに発泡剤を含浸させて予備発泡した粒子をプレンドして型発泡成形することも考えられるが、かかる成形法は、後の比較例で示すように異物のビーズ同志の融着が悪く、実用的な発泡成型品を製造することができない。

[II] 発明の概要

本発明は、従来のかかる欠点を考慮してなされたものであって、弾性及び緩衝性の優れた発泡体を与える水蒸気加熱型発泡成形可能な改質発泡性ポリスチレン粒子の製造法を提供するものである。

すなわち、本発明による改質発泡性ポリスチレン粒子の製造法は、ステレンモノマーを懸濁重合させ、その生成ポリスチレンの軟化点より低い沸点を有する有機溶剤よりなる発泡剤を存在させて発泡性ポリスチレン粒子を製造する方法は発泡性ポリスチレン粒子の製造法の一つとして公知であるが、本発明はこの懸濁重合系に既定された量のポリエチレン(粉～粒体)を存在させかつこの懸濁重合を共存ポリエチレンが軟化する温度で行なうことによって、従来技術では両立し難かった発泡ポリスチレンの長所と発泡ポリエチレンの長所とを組み合わせることに成功したものである。

特開 昭51-37980 (2)
り低い沸点を有する有機溶剤よりなる発泡剤を存在させて発泡性ポリスチレン粒子を製造するに当り、ステレンモノマー100重量部に対して10～100重量部のポリエチレンの存在下に、このポリエチレンが軟化する温度で懸濁重合の少なくとも初期を実施することを特徴とするものである。

ステレンモノマーを懸濁重合させ、その生成ポリスチレンの軟化点より低い沸点を有する有機溶剤よりなる発泡剤を存在させて発泡性ポリスチレン粒子を製造する方法は発泡性ポリスチレン粒子の製造法の一つとして公知であるが、本発明はこの懸濁重合系に既定された量のポリエチレン(粉～粒体)を存在させかつこの懸濁重合を共存ポリエチレンが軟化する温度で行なうことによって、従来技術では両立し難かった発泡ポリスチレンの長所と発泡ポリエチレンの長所とを組み合わせることに成功したものである。

従って、本発明の実施により得られた改質発

泡性ポリスチレン粒子は、次の利点を有する。

- (1) 複雑な形状でも所望な形状の発泡体が得られる。
- (2) 弾性、緩衝性の優れた発泡体が得られる。
- (3) 後工程を経ずして、弹性されたポリエチレンを含む改質発泡性ポリスチレンビーズが得られる。
- (4) 従来のポリスチレンの型発泡成形技術がそのまま利用できるので新たな設備投資をする必要がない。
- (5) ポリエチレンがステレンモノマーで変性されるので、ポリスチレンとポリエチレンとの親和性が向上している。

なお、本発明では発泡剤は懸濁重合時に存在させるが、この発泡剤含浸手段は生成した発泡性粒子が発泡性のポリエチレン、ポリスチレン、ポリスチレン-ポリエチレン共重合体(詳細後記)粒子からなるにも係らず、発泡剤が均一に含有されることから好ましいものである。

[II] 発明の具体的説明

2. ポリエチレン

本発明で用いられる「ポリエチレン」としては、高圧ポリエチレン、中低圧ポリエチレン、等のホモ重合体、或いはエチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・アクリル酸エステル共重合体、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体等のエチレン主体の共重合体が使用される。これらのもの単独或いは二種以上混合して使用してもよい。

一般に、密度が $0.91\sim0.948/cm^3$ でメルトイインデックス(MI)が $0.5\sim20.0/10分$ のポリエチレンが好ましい。何故ならば該ポリエチレンはポリスチレン発泡体の弾性及び絶衡性の改良効果が最も顕著であり、かつまた上記範囲の密度及びメルトイインデックスを有するポリエチレンは、商業的に容易に入手出来るためである。更に密度が $0.948/cm^3$ 以上のポリエチレンを用いた場合、剛性が高くなつて、弾性の向上があまり期待されないとともにMIが $20.0/10分$ 以上のものを用いると発泡体のセルが大きくなり、強度が低下する嫌いがある。

100重量部、好ましくは20~70重量部、である。 10 重量部未満では所期の弾性および弾性回復を示さないし、100重量部を越えれば水蒸気成形時に粒子間の十分な融着が得られないからである。

3. 発泡剤

この種技術において使用される発泡剤は、よく知られているように、常温で液体のまたは加圧下で液化する常態気体の化合物であつて前記スチレンモノマーからのポリスチレンを溶解しないあるいは高々膨潤させるだけのものであり、しかもその沸点がポリスチレンの軟化点以下のものである。本発明では膨潤重合系にポリエチレンを存在させるのであるから、この発泡剤は使用ポリエチレンをも溶解しないあるいは高々膨潤させるだけのものであることならびにその沸点が使用ポリエチレンの軟化点以下のものであること、が望ましい。

このような発泡剤の具体例のいくつかを挙げれば、プロパン、ブタン、ベンタン、ヘキサン、ヘ

特開昭51-37980(3)

る。

ポリエチレンは本発明に従つてスチレンモノマーの膨潤重合系に存在させるものであり、しかもかつそれ自身が溶胞性を有するようになるあるいは(および)ポリエチレン中にスチレンモノマーが含浸するのが容易となるようにするため、比較的小さな粒度のものであることが好ましい。一般に、平均粒径が $0.05\sim3\mu$ 程度のパウダーまたはペレットであることが好ましい。粒径が過度に大きいと、重合時の分散が困難ばかりでなく、重合時においてスチレンモノマーがポリエチレンに含浸する速度が遅くなつて反応時間が長くなる欠点があるが、粒径が、例えば $4\sim8\mu$ と大きいポリエチレンを使用した場合は、ポリエチレンがスチレンモノマーにより膨潤に要する時間を長くし、また、得られた発泡性樹脂塊を粉碎すればよいから、ポリエチレンの粒度は本発明において必ずしも臨界的ではない。

スチレンモノマーに対するポリエチレンの添加量は、スチレンモノマー100重量部に対して10~

ブタン等の脂族族炭化水素、シクロブタン、シクロヘキサン等の脂環族炭化水素、ジメチルクロリド、ジクロロジフルオルメタン等のハロゲン化炭化水素、その他の一物または混合物、がある。

4. 膨潤重合

ポリエチレンが共存しているという点および重合温度についての注意を除けば、本発明での膨潤重合および発泡剤の導入は従来の発泡性ポリスチレン粒子製造に採用しうるものと本質的には変わらない。

膨潤重合は一般に水性系で行なわれ、スチレンモノマーの油滴およびポリエチレンを水性相中に溶解させるためポリビニルアルコール、ポリビニルビロリドン、メチルセルロース等の水溶性高分子物質やリン酸カルシウム、酸化マグネシウム等の難溶性無機物質等の膨潤安定剤を使用するのが多かつてある。重合開始剤としては、ベンゾイルペーニオキサイド、 α -ブチルバーベンゾエート、ラウロイルバーオキサイド等の有機過酸化物やア

ゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等が用いられ、減圧ないし加圧下に、ステレンモノマーの事实上全量が重合するまで重合を継続するのがふつうである。発泡剤は、生成粒子中の含量が2~10重量%程度となるように供給するのがふつうである。また、製品である改変発泡性ポリスチレン粒子を形成する時の予備発泡時の膨脹速度を安定化するために、トルエン、キシレン、酢酸エチル、テトラクロロエチレン等の可塑剤物質を必要により加えてもよい。

本発明による膨潤重合は、共存するポリエチレンが軟化する温度で行なう。ポリエチレンの軟化温度またはそれよりいくらか高い温度が好適である。ポリエチレンの軟化温度より過度に高い温度では、使用ポリエチレンパウダーないしペレットの融着塊化を防止するための手段(たとえば、有効な搅拌の実施等)が必要となる。膨潤重合中は温度を一定に維持する。必要なら、搅拌をつづけた状態で更に温度を上げてステレンモノマーの重合の速度を早めてもよい。

ばかりでなく、一部ポリエチレンにもグラフト重合する。従って、得られた製品は、ポリエチレン、ポリエチレン-ポリスチレンの共重合物(グラフト物も含む)、及びポリスチレンからなる均質に分散された組成物となる。

ポリエチレン-ポリスチレンの共重合物或はグラフト物はポリスチレンとも、ポリエチレンとも相溶性があるので、本発明の実施により得られた発泡性ビーズを用いて発泡成形したものは、ビーズ間の融着も良好である。但し発泡ポリスチレン粒子のみを用いた場合に比較し、融着度が95%と若干劣るが、実用的に問題となるものではない。なお、ここでいう融着度とは、発泡粒子が軟化して、粒子表面が互に融着した程度を、試験片を折って、その断面を観察し、目視判定して数値化したものである。

0%とは、試験片の破断がすべて粒子の表面剥離による場合である。100%とは、表面剥離は全くなく、粒子の融着破壊の場合である。

特開昭51-37980(4)

本発明での膨潤重合においては、はじめ反応開始剤が分解しない温度でしかもポリエチレンが軟化する温度に系を加热し、ポリエチレンにステレンモノマー及び発泡剤を含浸させてから、系の温度を更に上げて重合を開始するのが、発泡性ポリスチレン-ポリエチレン共重合体(詳細後記)粒子の生成が多量であり好ましい。ステレンモノマーが十分の場合は、ポリエチレンにはじめステレンモノマーを含浸させたのちに重合させるとポリエチレンが、ポリスチレン-ポリエチレン共重合体に変化する割合は80~95%と高いものである。

5. 製品

本発明による改変発泡性ポリスチレン粒子は、発泡性ポリスチレン粒子と膨潤重合系に共存させたポリエチレンとから本質的になる。

しかし、製品中のポリエチレンは必ずしも膨潤重合前のポリエチレンと同じではない。すなわち、本発明のステレンモノマーを重合する過程に於てステレンモノマーは重合してポリスチレンとなる。

6. 実験例

以下の実験例において、數値係数および弹性回復率は次の内容を持つものである。

試料：縦100%×横200%×厚さ25%の発泡成形体

試験機：試験材用落下型試験機

(吉田社機器 CST-180型)

測定条件：

落下面荷重 16kg

落下面高さ 50cm

$$\text{数値係数} = \frac{G}{H} \times T$$

G：最大許容加速度

T：試料の厚さ (cm)

H：落下面高さ (cm)

$$\text{弾性回復率} = \frac{T_1}{T_0} \times 100\% (%)$$

T₀：試料の厚さ

T₁：落下面衝撃後の厚さ

実施例1

この実施例は、ポリエチレンを重合時に添加す

ることの効果を説明するものである。

耐圧の搅拌容器中で、下記の組成の混合物を搅拌しながら40°Cで4時間加熱して、ポリエチレンを軟化させた状態で、ステレンモノマー及びn-ペンタンをポリエチレン中に含浸させた。

重量部	
ステレンモノマー	1.00
水	2.50
ビロリン酸ナトリウム	0.1
ポリビニルビロリドン	1.0
ディキュミルバーオキサイド	0.5
n-ペンタン	1.0
低密度ポリエチレンパウダー	4.0

(三菱油化物「ユカロン EB30」)

密度 = 0.920, M1 Z.D.

(平均粒径 0.3 mm)

次いで、120°Cで10時間加熱して、ステレンモノマーを重合させた。

得られた小球を冷却後、水相から分離、水洗、乾燥した。発泡剤は、粒子中に6.5質量%含有さ

項目	実施例1	比較例1
見掛け密度 (g/cm³)	2.03	2.02
粒子の融滑度 (-)	98	100
緩衝係数 / 回落下目	3.4	4.1
5回	3.6	5.2
弹性回復率 (%)		
/ 回落下目	95	94
5回	93	86

実施例2

この実施例は、ポリエチレンの追加添加量について説明するものである。

実施例1において、添加するポリエチレンの量を5~150部の範囲で変更して、同様なサンプルを得た。

得られたビーズを0.5kg/cm²の水蒸気流束で30秒間予備発泡させて見掛け重さを求めた。次いで室温に3時間放置後、実施例1と同様に水蒸気成形し、その物性を測定して下表の通りの結果を得た。

特開昭51-37980(5)

れていた。

細分けして粒径0.8~1.3mmの小球を20g/gの見掛け重さになるまで水蒸気流中で予備発泡させ、焼いて3時間室温で放置して乾燥させた。

次いで、これを有孔盤から成る寸法200mm×100mm×50mmの型内にゆるく、かつ一杯になるまで入れた。

1.0kg/cm²の100°Cの水蒸気を用いて、外部より型の孔を通して30秒間加熱した。

焼いて、型を冷却し、粒子が融解した泡状物質ブロックを得た。

物性値は、下表に示す通りであった。

比較例1

常法で重合した発泡性ポリステレンビーズから得た発泡ブロックを作成して、実施例のものと比較した。

物性値は、下表に示す通りであった。

項目	ステレン/100質量部に対するポリエチレン添加量(質量部)									
	5	10	20	50	100	120	150	200	250	300
見掛け密度 (g/cm³)	2.02	2.03	2.02	2.02	2.02	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10
粒子の融滑度 (-)	100	100	98	95	90	60	30	30	30	30
緩衝係数 / 回落下目	3.5	3.5	3.5	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4
5回	4.0	4.0	4.0	3.8	3.7	3.6	3.5	3.5	3.5	3.5
弹性回復率 (%)										
/ 回落下目	94	94	95	95	95	93	93	93	93	93
5回	87	92	92	92	92	93	93	93	94	94

比較例2

実施例1で用いた低密度ポリエチレンの平均粒径0.8~1.3%のものに、 α -ヘブタンを6.5%含浸させて予備発泡させ、常法により再度、 α -ヘブタンを含浸後、別につくった予備発泡ポリスチレンピーズ100部に対して40部とするように予備発泡ポリスチレンピーズと混合して、水凝結成形した。

ポリエチレン粒子とポリスチレン粒子との触着が得られず、板状のサンプルは得られなかつた。

実施例3

この実施例は生成物中にポリスチレン-ポリエチレン共重合体が存在することを説明するものである。

実施例1で得られた本発明の改質発泡性ポリスチレンピーズと比較例2に開示されるプレンド物とを、それぞれ、キシレンで沸点抽出したところ、本発明のピーズは、36重量%の抽出液があったが、比較例2のプレンド物のそれは、0.1重量%以下であった。

特開昭51-37980(6)

ボリスチレン
ボリスチレンも沸騰キシレンに溶解するから、
実施例1製品の抽出率はこの両者の何れでもない
ことを示し、またこのキシレン抽出液を赤外分析
した結果、ポリエチレンおよびボリスチレンに特
有な吸収があつた。

のことから、本発明の製造において、ステレノマーの重合の際にステレンモノマーがポリエチレンと、共重合或いはグラフト重合して、ポリスチレン-ポリエチレン共重合体を与えるものと判断される。抽出率26%という値から、ポリエチレンの粒径90μ以上は、ステレンにより変性されたものと判断される。

出願人代理人 極 股 一清

添附書類の目録

- | | |
|---------|----|
| (1) 明細書 | 1通 |
| (2) 図面 | 1通 |
| (3) 委任状 | 1通 |

前記以外の発明者、特許出願人または代理人

発明者

三重県四日市市川尻町1000番地

株式会社内

松居 実

代理人(郵便番号100)

東京都千代田区丸の内三丁目2番3号

3202弁理士佐藤勇吉

同所

6707同小野寺捷

同所

同